

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mme Dominique MARTIN

1^{re} THÈSE. — SUR LES URANIUM-FLUORURES ALCALINS. ÉTUDE EN SOLUTION DANS LE TRIFLUORURE DE BROME. ÉTUDE DE QUELQUES-UNS DE CES COMPOSÉS SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
SPECTROPHOTOMÉTRIE DE RÉFLEXION DIFFUSE. LES PROBLÈMES DE CHIMIE MINÉRALE.

Soutenues le 16 janvier 1967 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*
CHARLOT }
BOUSSIÈRES } *Examineurs.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

PRENANT.....	T Anatomie et histologie comparée.	DUGUÉ.....	T Statistique mathématique.
GRASSE.....	T Évolution des Êtres organisés.	SOULAIRAC.....	T Psychophysiologie.
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	ULRICH.....	T Physiologie végétale appliquée.
WYART.....	T Minéralogie et Cristallographie.	KIRRMANN.....	T Théories chimiques.
TEISSIER.....	T Zoologie.	CHADÉFAUD.....	T Botanique.
AUGER.....	T Physique quantique et Relativité.	M ^{lle} LE BRETON.....	T Physiologie de la nutrition.
MONNIER.....	T Physiologie générale.	LELONG.....	T Application de l'analyse à la géométrie.
PIVETEAU.....	T Paléontologie.	DEVILLERS.....	T Anatomie et Histologie comparées.
ROCARD.....	T Physique (E. N. S.).	EHRESMANN.....	T Topologie algébrique.
CARTAN.....	T Mathématiques (E. N. S.).	FRANÇON.....	T Physique (S. P. O. N.).
LAFFITTE.....	T Chimie générale.	GLANGHAUD.....	T Géographie physique, Géologie dynamique.
N.....	T Géométrie supérieure.	DODEMENT.....	T Mathématiques (M. G. P.).
COYLOMB.....	T Physique du Globe.	PISOT.....	T Technique mathématique de la Physique.
M ^{lle} COUSIN.....	T Biologie animale (S. P. C. N.).	ROCH.....	T Géologie.
CHRÉTIEN.....	T Chimie minérale.	SCHATZMANN.....	T Astrophysique.
BOCQUET.....	T Zoologie.	TERMIER.....	T Géologie générale.
KASTLER.....	T Physique (E. N. S.).	ZAMANSKY.....	T Mathématiques générales.
EPHRUSSI.....	T Génétique.	LENNUIER.....	T Physique (M. G. P.).
GAUTHERET.....	T Biologie végétale (C. P. E. M.).	ROUTHIER.....	T Géologie appliquée.
LUCAS (E.).....	T Recherches physiques.	M ^{me} TONNELAT.....	T Physique théorique.
THOMAS (A.).....	T Biologie cellulaire.	DIXMIER.....	T Mathématiques (M. P. C.).
MORAND.....	T Physique enseignement.	SOUCHAY.....	T Chimie générale.
SOLLILLET.....	T Physique (C. P. E. M.).	AIGRAIN.....	T Électrotechnique.
FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des Fluides.	BRUSSET.....	T Chimie systématique.
DRACH.....	T Zoologie.	LÉVY.....	T Physique théorique des hautes énergies.
ROENEY.....	T Météorologie et Dynamique de l'atmosphère.	M ^{me} CHAIX.....	T Chimie biologique.
GALLIEN.....	T Embryologie.	M ^{me} HUREL-PY.....	T Biologie végétale (C. P. E. M.).
EICHORN.....	T Botanique.	PANNETIER.....	T Chimie générale I.
DE CUGNAC.....	T Biologie végétale (S. P. C. N.).	BRUN.....	T Mécanique des Fluides I.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T Chimie physique.	M ^{me} DUBREIL.....	T Mathématiques (Agrégation).
TRELLIER.....	T Physique du Globe.	M ^{me} LEBLONG.....	T Mathématiques II (E. N. S.).
PONCIN.....	T Mécanique générale.	BELLAIR.....	T Géologie (S. P. C. N.).
DUBREIL.....	T Arithmétique et Théorie des nombres.	COTTE.....	T Physique Électricité.
QUELET.....	T Chimie organique.	DUBOIS (J. E.).....	T Chimie organique physique.
GASNIARD.....	T Géophysique appliquée.	LAMOTTE.....	T Zoologie (E. N. S.).
CHAMPETIER.....	T Chimie macromoléculaire.	OLMER.....	T Énergétique générale.
OUVILLIER.....	T Micropaléontologie.	GAUTHIER.....	T Mécanique appliquée.
JUNG.....	T Géologie.	BARCHEWITZ.....	T Chimie physique.
TRILLAT.....	T Microscopie et Diffraction électronique.	BROSSEL.....	T Physique atomique.
WIEMANN.....	T Chimie organique et structurale.	BUSER.....	T Physiologie comparée.
VASSY.....	T Physique de l'atmosphère.	CAMUS.....	T Physiologie végétale.
DESTOUCHES.....	T Théorie physique.	CURIEN.....	T Minéralogie et Cristallographie.
AMIEL.....	T Chimie générale.	POSSOMPES.....	T Zoologie.
HOCART.....	T Minéralogie et Cristallographie.	PULLMANN.....	T Chimie quantique.
J.-P. MATHIEU.....	T Physique optique.	TEILLAC.....	T Physique nucléaire et Radio-activité.
COUTRAUX.....	T Cytologie.	VILLE.....	T Économétrie.
CHOQUET.....	T Théorie des fonctions et Topologie.	WILEMART.....	T Chimie (C. P. E. M.).
FELDMANN.....	T Biologie végétale marine.	FREYMANN.....	T Recherches physiques.
JOST.....	T Physiologie comparée.	ROLET.....	T Chimie minérale.
FORTYET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématiques.	M ^{lle} JOSIEN.....	T Chimie (S. P. O. N.).
SCHWARTZ.....	T Calcul différentiel et intégral.	CHEVALLEY.....	T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
CHOUARD.....	T Physiologie végétale.	GERMAIN.....	T Mécanique théorique des Fluides.
MALAVARD.....	T Aviation (Technique aéronautique).	LUCAS (G.).....	T Géologie.
BRELOT.....	T Analyse supérieure.	ALLARD.....	T Chimie physique.
NORMANT.....	T Synthèse organique.	BERTHELOT.....	T Physique des particules fondamentales.
BÉNARD.....	T Chimie appliquée.		

BRICARD.....	T	Météorologie.	HUPE.....	T	Pétrographie.
M ^{me} ALBE-FESSARD.	T	Psycho-physiologie.	HOLLANDE.....	T	Biologie générale.
M. JULIA.....	T	Étude des molécules naturelles complexes.	LIONS.....	T	Analyse numérique.
MAGAT.....	T	Physicochimie des rayonnements.	MAITTE.....	T	Chimie organique.
M ^{me} QUINTIN.....	T	Électrochimie.	NICOLAS.....	T	Géologie appliquée.
MONOD.....	T	Chimie du métabolisme.	PANGEL.....	T	Biologie générale.
DE POSSEL.....	T	Analyse numérique.	RAVIER.....	T	Pétrographie.
CHARLOT.....	T	Chimie analytique.	MOREL (F.).....	T	Physiologie comparée.
CHATTELET.....	T	Chimie (C. P. E. M.).	ROSEAU.....	T	Mécanique théorique des Fluides.
MATTLER.....	T	Physique (S. P. C. N.).	ROUBINE.....	T	Électronique (H. S. E.).
BOUSSIÈRES.....	T	Radiochimie.	SILBER.....	T	Chimie (C. P. E. M.).
M ^{me} COUTURE.....	T	Thermodynamique et Mécanique physique.	UEBERSFELD.....	T	Électronique.
FRANC.....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).	YVON.....	T	Théories physiques.
SCHNELL.....	T	Botanique tropicale.	HERVÉ.....	T	Mathématiques.
TOLKOWSKI.....	T	Physiologie générale.	M ^{me} PECKER- WIMEL.....	T	Astrophysique.
ACHER.....	T	Chimie biologique.	BALKANSKI.....	T	Physique (M. P. C.).
BAUDOIN.....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).	LE CORRE.....	T	Électricité.
BRAUMONT.....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	NATAF.....	T	Physique nucléaire et Radio-activité.
BLAMONT.....	T	Géophysique Ionosphère.	ÉCHALIER.....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).
BOURRAU.....	T	Botanique.	BARRAUD.....	T	Physique (C. P. E. M.).
CURIE (D.).....	T	Physique (M. G. P.).	DARS.....	T	Géologie structurale et appliquée.
DURAND-DELGA.....	T	Géologie.	CAMEFORT.....	T	Botanique (Agrégation).
HELLER.....	T	Physiologie végétale.	VICHNEVSKY.....	T	Mécanique industrielle.
TORTRAT.....	T	Calcul des probabilités.	SIGWALT.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
CAILLEUX.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	BLAQUIÈRE.....	T	Électronique.
MAGNAN.....	T	Physique Électricité.	BARUCH.....	T	Physique propédeutique.
DAUDEL.....	T	Mécanique ondulatoire.	ARNOUS.....	T	Physique théorique.
M ^{me} FOURCROY.....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	SLONIMSKI.....	T	Génétique.
M ^{me} CHOQUET- BRUHAT.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MALLIAVIN.....	T	Mathématiques propédeutique.
M ^{me} VEIL.....	T	Physiologie générale.	GAUDEMAR.....	T	Chimie propédeutique.
LWOFF.....	T	Microbiologie.	BROUSSE.....	T	Mécanique théorique.
SIESTRUNCK.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	ROSCH.....	T	Astronomie.
CABANNES.....	T	Mécanique générale.	GUY.....	T	Physique expérimentale.
CAIRE.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAZARD.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
COMOLET.....	T	Mécanique des Fluides.	MOREL (P.).....	T	Physique (M. P. C.).
DELLOUE.....	T	Physique de l'exosphère.	ARSAC.....	T	Programmation.
HOULLON.....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).	LEFEBVRE.....	T	Chimie (M. C. P.).
OLIVIER.....	T	Anthropologie.	BOK.....	T	Physique propédeutique.
SAMUEL.....	T	Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles).	CHAPIVILLE.....	T	Biochimie.
THIRY.....	T	Mécanique céleste.	BENOIT.....	T	Physique (C. P. E. M.).
ABÈLES.....	T	Physique (S. P. C. N.).	RIO.....	T	Chimie (C. P. E. M.).
AMAT.....	T	Thermodynamique.	JAUZIN.....	T	Géologie (E. N. S.).
AUBOIN.....	T	Géologie.	PRÉVOST (G.).....	T	Biologie végétale (C. P. E. M.).
M ^{me} BENOIT- GUEUTAL.....	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	FAVARD (P.).....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).
BOUGIS.....	T	Biologie végétale marine (Villefranche-sur-Mer).	M ^{me} CHARNIAUX- COTTON.....	T	Évolution des Êtres organisés.
RIGAUDY.....	T	Chimie (S. P. C. N.).	M ^{me} FICINI.....	T	Chimie (C. P. E. M.).
COLLONGUES.....	T	Chimie (C. P. E. M.).	LEQUEUX.....	T	Astronomie.
DUBERT.....	T	Biochimie.	COHEN TANNODJI.....	T	Physique atomique.
NOZIÈRES.....	T	Physique générale.	TAVERNIER.....	T	Physique (C. P. E. M.).
CADIOT.....	T	Chimie organique.	DURAND (M.).....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).
IVANOFF.....	T	Océanographie physique.	PASCAUD.....	T	Physiologie.
FRANÇOIS.....	T	Zoologie.	M ^{me} PETIT.....	T	Biologie animale (C. P. E. M.).
TALBOT.....	T	Génie chimique.	CAGNAC.....	T	Physique (Agrégation).
M ^{me} NOUGARÈDE.....	T	Botanique.	FALK-VAIRANT.....	T	Physique nucléaire.
BRIHAT.....	T	Mathématique (M. P. C.).	KRASNER.....	T	Mathématiques.
FOURNET.....	T	Électricité générale.	BENZECRI.....	T	Statistiques.
DEHEUVELS.....	T	Mathématiques propédeutique.	VINH MAU.....	T	Physique (M. G. P.).
FURON.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	DUQUESNES.....	T	Physique (C. P. E. M.).
M ^{me} GANS.....	T	Génétique.	SCHUTZENBERGER.....	T	Programmation.
GENEVÈS.....	T	Biologie végétale (C. P. E. M.).	TRÉMILLON.....	T	Chimie (M. P. C.).
			FAYARD.....	T	Chimie (M. P. C.).
			BUVET.....	T	Chimie (C. P. E. M.).
			AUTHIER.....	T	Physique (M. P. C.).
			PICENBONO.....	T	Physique (C. P. E. M.).
			BONNEFILLE.....	T	Électrotechnique.
			M ^{me} PUISEUX DAO.....	T	Biologie végétale.

Secrétaire général..... R. POUILLAIN.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

MANGENOT (G.)....	T	Biologie végétale.	ARNOULT (P.).....	T	Physique électronique.
JACQUINOT (P.)....	T	Optique.	KAHANE (J. P.)....	T	Mathématiques.
GUINIER (A.).....	T	Électricité et Physique des Solides.	BROCHARD (J.)....	T	Physique propédeutique.
GRIVET (P.).....	T	Électronique.	M ^{me} ROIZEN.....	T	Physique (C. P. E. M.).
BLANC-			BERTEIN (F.).....	T	Électronique.
LAPIERRE (A.)....	T	Accélérateur linéaire.	MALGRANGE (B.)..	T	Mathématiques.
L'HERITIER (P.)....	T	Génétique des virus.	CORABOEUF (E.)...	T	Physiologie animale.
LEMÉE (G.).....	T	Écologie végétale.	FRIEDEL (J.).....	T	Physique des solides.
MOYSE (A.).....	T	Physiologie végétale.	CHEVAUGEON (J.)..	T	Cryptogamie.
DODE (M.).....	T	Chimie thermodynamique.	MEYER (P.).....	T	Physique théorique et atomique.
DENY (J.).....	T	Mathématiques.	LEHMANN (P.).....	T	Accélérateur linéaire.
RIVIÈRE (A.).....	T	Géologie générale et Sédimentologie.	CHABBAL (R.).....	T	Physique propédeutique.
			DELCROIX (J. M.)..	T	Physique des plasmas.
MICHEL (A.).....	T	Chimie minérale.	CERF (J.).....	T	Mathématiques.
MAX (R.).....	T	Anatomie comparée.	D'ESPAGNAT (B.)..	T	Physique théorique.
DELANGRE (H.)....	T	Mathématiques.	SCHAEFFER (P.)...	T	Microbiologie.
CHAPPELLE (J.)....	T	Physique expérimentale.	DE GENNES (P.)...	T	Physique des Solides.
LACOMBE (P.)....	T	Métallurgie.	M ^{me} MARTY (N.)...	T	Physique propédeutique.
BRNOIT (P.).....	T	Physiologie générale.	GOURDIN (M.)....		Physique théorique.
GUINOCHE (J.)....	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	PEREZ Y JORBA....		Physique propédeutique.
NERON (A.).....	T	Mathématiques.	GORENFLOT (E.)...		Biologie végétale (S. P. C. N.).
NOZERAN (R.)....	T	Botanique approfondie.	RIOU (M.).....		Physique nucléaire.
CASTAING (R.)....	T	Thermodynamique.	BROUSSE (R.)....		Géologie (S. P. C. N.).
EILLENBERGER (F.)..	T	Géologie structurale.	LIORÉ (T.).....		Physiologie végétale.
LEDERER (E.).....	T	Chimie biologique.	CLAUSER (H.)....		Chimie biologique.
REZET (J.).....	T	Génétique.	JANCOVICI (B.)...		Physique atomique.
LENDER (T.)....	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	LURCAT (J.).....		Physique propédeutique.
POITOU (G.).....	T	Mathématiques.	LE BERRE (J.)....		Entomologie.
FRÉON (P.).....	T	Chimie organique.	LAVOREL (J.)....		Biophysique.
TONNKLAT.....	T	Biologie physicochimique.	PERIO (P.).....		Physique propédeutique.
BRUNN (Jan).....	T	Géologie historique.	FETIZON (M.)....		Stéréochimie.
JEAN (M.).....	T	Physique nucléaire.	CHEMLA (M.)....		Chimie des isotopes.
BERGERARD (J.)...	T	Zoologie.	MAZIERES (O.)...		Chimie (S. P. C. N.).
ROGER (J.).....	T	Paléontologie.	VILKAS (M.)....		Chimie (C. P. E. M.).
LEFORT (M.).....	T	Chimie nucléaire.	BLANDIN (A.)....		Physique des Solides.
LAGARRIGUE (A.)..	T	Physique des hautes énergies.	BRUN (G.).....		Génétique.
JULIEN (J.).....	T	Chimie structurale organique.	MERCOUROFF.....		Physique (Agrégation).
ARNULF (A.).....	T	Optique.	ANDRÉ (J.).....		Microscopie électronique.
ROUAULT (M.)....	T	Diffraction électronique.	CHEVALLIER (F.)..		Physiologie animale.
MARÉCHAL (A.)....	T	Optique théorique et appliquée.	M ^{lle} MARCOU.....		Biologie cellulaire (C. P. E. M.).
MAZET (R.).....	T	Mécanique générale.	BOURDU (R.)....		Physiologie végétale.
DAVID (Serge)....	T	Chimie (Agrégation).	BERKALOFF (A.)...		Biologie animale (C. P. E. M.).
GUÉRIN (H.).....	T	Chimie des gaz et des combustibles.	M ^{lle} LEFORT (M.)...		Biologie cellulaire (C. P. E. M.).
			M ^{me} LAMBERT.....		Physique (C. P. E. M.).
LESIEUR (L.).....	T	Mathématiques (M. P. C.) et Algèbre.	BIZOT (J. C.)....		Physique (M. P. C.).
			GUIRAUD (J. P.)...		Mécanique.
KOURGANOFF.....	T	Astronomie.	LABOUESSE (B.)...		Chimie (S. P. C. N.).

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

A MA MÈRE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur A. Chrétien.

Je tiens à exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude, pour ses conseils précieux et ses encouragements constants, tout au long de ces années de recherche.

M. le Professeur Charlot et M. le Professeur Bouissières m'ont fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie de bien vouloir agréer mes sincères remerciements.

Je remercie M. W. Freundlich, Directeur scientifique, pour les conseils qu'il m'a prodigués au début de ce travail, et mon mari, M. J. Martin, assistant, pour l'aide encourageante apportée pour mener à bien ces recherches.

Que tout le personnel technique et tous mes camarades du Laboratoire, en particulier M. Erb, trouvent ici mes remerciements pour l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

Je dois au Commissariat à l'Énergie Atomique d'avoir pu élaborer ce travail et le publier, sans souci matériel, et je lui exprime toute ma gratitude.

Sur les uranium-fluorures alcalins.
Étude en solution
dans le trifluorure de brome.
Étude
de quelques-uns de ces composés solides (1)

par

M^{me} D. MARTIN,

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION.

Les fluorures mixtes d'uranium et d'un autre métal — alcalin, alcalino-terreux, plomb, zirconium surtout — ont fait l'objet de diverses études ces dernières années. Ils interviennent comme intermédiaires dans la réduction de certains sels d'uranium, qui aboutit à l'uranium métal, dont l'importance technique ne cesse de croître.

Leurs préparations sont diverses : synthèses dans l'état solide ([1], [2]), réductions à partir du bioxyde ou de l'hexafluorure [3], réduction de sels d'uranyle en solution aqueuse ([4], [5]), ou dans le trifluorure de chlore; Nikolaev et Sukhoverkhov [6] ont préparé des fluorures mixtes de l'uranium VI.

Quelques diagrammes d'équilibre liquide-solide entre deux ou trois fluorures ont été déterminés ([1], [7]).

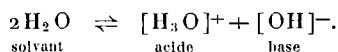
Les formules d'une série de fluorures doubles pour les valences III, IV, V et VI de l'uranium ont été obtenues, par des moyens physicochimiques, cristallographiques, etc. Mais l'état moléculaire reste indéterminé. On a seulement envisagé l'existence d'ions complexes tels que UF_5^+ [8], UF_6^{2+} , UF_6^+ [9], UF_6^- [10], UF_8^{2-} [11].

(1) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

Nous avons étudié les réactions entre le tétrafluorure d'uranium et divers fluorures alcalins dans le trifluorure de brome BrF_3 . Ce liquide se prête bien à une telle étude, étant ionisé et ionisant. Il donne lieu à des réactions « acide-base » par mise en jeu de ses ions apportés respectivement par deux réactifs convenables ([12], [13]) :



réaction analogue à



Sa conductibilité spécifique à 20° est de $8,10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La conductibilité et la cryoscopie semblent alors indiquées pour détecter les réactions dans ce solvant.

L'hygroscopie de la plupart des fluorures en jeu, l'extrême réactivité de BrF_3 , sa grande agressivité pour le verre, ont nécessité la mise au point de techniques particulières. Toutes les opérations sont menées dans une boîte à gants. Le matériel utilisé est en téflon, hostafion, cuivre et nickel.

Notre travail comporte cinq parties :

1. Généralités : Méthodes d'analyse et préparation de BrF_3 ;
2. Mesures conductimétriques dans BrF_3 ;
3. Étude cryoscopique dans BrF_3 ;
4. Étude dans l'état solide des précipités obtenus par réaction mutuelle de $\text{M}[\text{BrF}_4]$ et UF_4 ;
5. Résumé et conclusions.

I. — GÉNÉRALITÉS.

1. Choix et mise au point des méthodes d'analyse.

A. FLUOR.

L'élément U_{VI} , perturbant le dosage du fluor, doit être séparé.

La méthode qui paraît la plus adaptée pour cela est une variante de celle indiquée par Willard et Winter ([14], [15]). Le produit est dissous dans le mélange 2/1 d'acides sulfurique et phosphorique, l'acide silicifluorhydrique formé est entraîné par la vapeur d'eau puis dosé, en milieu alcoolique, par addition de Th^{4+} comme nitrate, en présence d'alizarine-sulfonate de sodium qui vire du jaune au rose. Cette méthode est très sensible, pour une teneur en fluor allant de 0,2 à 2 mg. Le virage de l'indicateur est délicat à observer, mais on peut atteindre une précision de 1 % avec de l'habitude.

B. SODIUM, POTASSIUM, RUBIDIUM ET CÆSIUM.

Ils sont dosés par spectrophotométrie de flamme, précision de 1 %.

C. URANIUM.

Tous les dosages potentiométriques ou volumétriques faisant intervenir une réaction d'oxydoréduction ont donné des résultats très médiocres. Cela nous a conduits à utiliser une méthode spectrophotométrique [16] : l'uranium est extrait comme complexe thiocyanate d'uranyle par le tributylphosphate en phase tétrachlorure de carbone, à pH $3,7 \pm 0,2$, en présence de complexon III (E. D. T. A.). Le dosage est une spectrophotométrie de la phase organique pour une longueur d'onde de 3 500 Å ; on utilise l'appareil Jobin et Yvon, précision de 2 % pour une prise de 0,1 mg d'uranium.

2. Préparation du trifluorure de brome BrF_3 (fig. 1).

Nous avons préparé un produit très pur de conductibilité $7,10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20°, par union directe du fluor et du brome.

Un tube de fluor fourni par la Société d'Électrochimie débite dans le circuit d'utilisation avec arrivée d'azote pour le diluer. Le mélange des deux gaz barbote dans du brome contenu dans un tube en hostaflon.

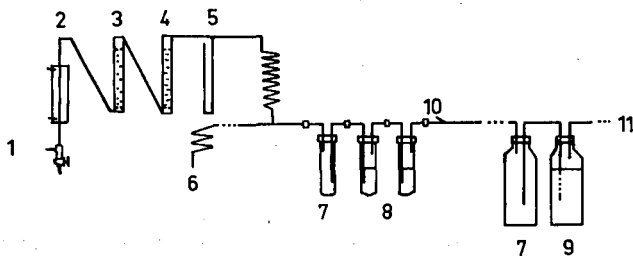


Fig. 1. — Préparation du trifluorure de brome.

1, arrivée d'azote ; 2, four à cuivre ; 3, anhydre phosphorique ; 4, sulfate de cuivre ; 5, manomètre à huile de téflon ; 6, arrivée de fluor ; 7, garde ; 8, brome ; 9, soude ; 10, arrivée d'air ; 11, vers la pompe à eau.

Diverses précautions sont indispensables dans la manipulation du fluor. Le tube de fluor et l'appareil sont installés dehors. Un long serpentín en cuivre et un manomètre à huile de téflon séparent le circuit d'azote de celui du fluor. Pendant toute la durée de l'expérience, un faible courant d'azote évite le retour du fluor dans le circuit de l'azote. Les canalisations sont en cuivre ou en nickel, les joints en téflon. Les gaz sortants

sont dilués par de l'air et absorbés par de la soude diluée. Ils ne contiennent pas de fluor. Celui-ci a donc été entièrement consommé, grâce à un deuxième tube de brome. La réaction doit être surveillée et conduite lentement; il faut environ 6 h pour obtenir 15 cm³ de trifluorure de brome. Elle est exothermique : le tube à réaction est entouré d'une gaine de carboglace. Vers la 5^e heure de réaction, le brome s'éclaircit brusquement et devient jaune. Les dernières traces de brome et de fluor sont entraînées par un courant d'azote.

II. — MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES DANS BrF₃.

1. Cellule utilisée.

Il nous a fallu réaliser une cellule conductimétrique spéciale d'une manipulation facile (*fig. 2*), permettant l'utilisation du trifluorure de brome, en faible quantité (10 cm³), afin de ménager ce produit.

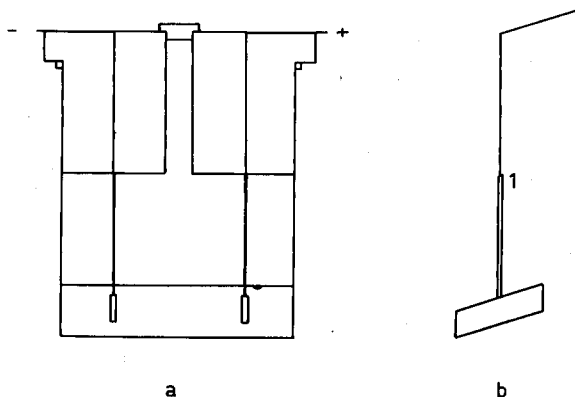


Fig. 2. — Cellule conductimétrique (a) et électrode de profil (b).
1, gaine de téflon.

Elle comporte deux électrodes rectangulaires, fixées à un bouchon en téflon par deux tiges verticales, le tout en nickel. Les tiges sont enrobées de téflon; le bouchon est percé d'un trou en son centre pour l'addition des produits, et il est posé sur un bécher également en téflon.

2. Conductimètre.

Nous avons choisi l'appareil Tacussel CD 7 qui permet la lecture directe de la conductibilité spécifique ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), avec une gamme de

sensibilité allant du $\mu\text{mho.cm}^{-1}$ à $\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. On peut apprécier $0,05.10^{-3}.\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (fig. 3).

3. Mesures conductimétriques.

A. SOLUTION D'UN FLUORURE ALCALIN.

La conductibilité du trifluorure de brome (7 à $8.10^{-3} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) augmente par addition de certains fluorures métalliques à MF, où M est le métal alcalin : NaF, KF, RbF, CsF, NH_4F . La variation est linéaire jusqu'à une molalité en MF égale à $0,1$; soit $0,1$ mole MF/1000 g BrF_3

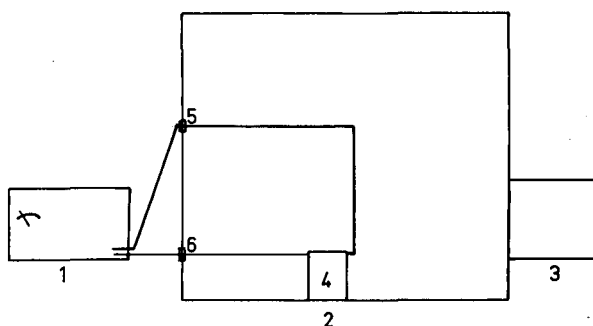


Fig. 3. — Schéma du montage pour la conductimétrie.

1, conductimètre; 2, boîte à gants; 3, sas; 4, cellule conductimétrique; 5 et 6, prises de passage de courant; 5, permet le passage d'un fil coaxial.

environ. Au-delà, l'accroissement de la conductibilité est moindre, un début de palier s'observe (fig. 4). Notons que pour KF nous obtenons la même courbe que Woolf et Emeleus [13]. Les autres sont nouvelles.

LiF , BeF_2 et CaF_2 sont insolubles, leur addition ne fait donc pas varier la conductibilité de BrF_3 .

TABLEAU I.

Fluorure envisagé.	Pente des droites.
NaF	0,66
CsF	0,83
KF	1
RbF	1,1
LiF, BeF_2 , CaF_2	0

En conclusion, l'addition de quatre fluorures alcalins donne une élévation linéaire de la conductibilité, qui augmente pour une même molalité dans le sens $\text{NaF} \rightarrow \text{CsF} \rightarrow \text{KF} \rightarrow \text{RbF}$ pour la solution diluée

(fig. 4); ce qui manifeste une solvatation maximale pour le sel de sodium et minimale pour celui de rubidium.

Emeleus [13] a montré la formation de la combinaison équimoléculaire KF, BrF_3 , qu'il écrit $\text{K}^+[\text{BrF}_4]^-$. La courbe conductimétrique pour NaF restant du même type, on admet qu'il se forme NaF, BrF_3 . De ce fait, ce composé équimoléculaire formé par NaF soluble dans BrF_3 , s'ionise : $\text{Na}^+[\text{BrF}_4]^-$, et manifeste la fonction « base » en solution dans BrF_3 .

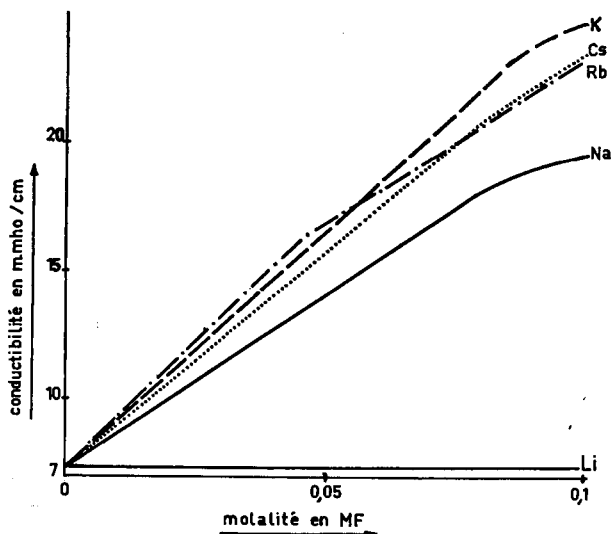


Fig. 4. — Variation de la conductibilité de BrF_3 en fonction de l'addition de MF.

B. ADDITION DE UF_4 A UNE SOLUTION DE $\text{M}[\text{BrF}_4]$ DANS BrF_3 .

a. On considère séparément les trois molalités : 0,02; 0,04 et 0,06 mole $\text{NaF}/1000$ g BrF_3 .

Pour la première : L'addition de tétrafluorure d'uranium sous forme de poudre fine donne la courbe (fig. 5) :

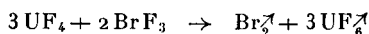
— Le premier tronçon traduit une diminution linéaire de la conductibilité avec séparation d'un précipité.

Le précipité lavé, séché est analysé. Il donne un spectre Debye-Scherrer, très différent de celui donné par UF_4 , NaF ou $\text{Na}[\text{BrF}_4]$. Il provient donc d'une réaction au sein de la solution, probablement une réaction du type « acide-base », où UF_4 serait l'« anhydride » comme SnF_4 , dans le travail de Bouy [12].

— La conductibilité reste ensuite pratiquement fixe. Elle est alors égale à celle de BrF_3 .

La solution garde sensiblement la coloration jaune de BrF_3 pendant toute la précipitation. A partir du point anguleux, elle devient rouge en se fonçant, prenant l'aspect du brome. Le dégagement gazeux est condensé par refroidissement par carboglace. Le condensat est mis en solution dans l'eau et analysé qualitativement (chap. I). La solution manifeste la présence de brome et d'hexafluorure d'uranium.

Ces deux corps résultent vraisemblablement de la réaction



qui est d'ailleurs mise en jeu pour la fabrication de UF_6 .

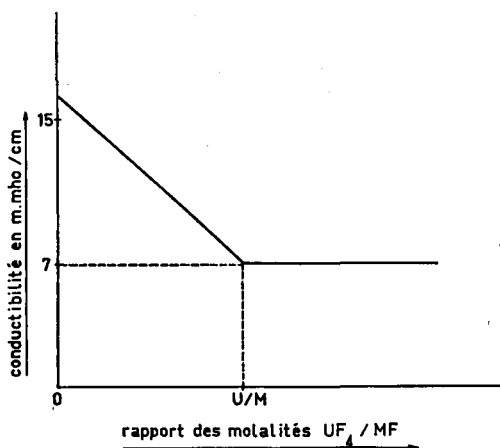


Fig. 5. — Variation de la conductibilité de NaBrF_4 et de KBrF_4 , en fonction de l'addition de UF_4 .

La formation de ces deux composés non ionisés et volatils explique la fixité de la conductibilité à partir du point anguleux.

Les courbes correspondant aux molalités 0,02 et 0,04 NaF (et KF) sont du type précédemment décrit. Seul le rapport U/M au point anguleux diffère (voir tableau II).

b. Addition de UF_4 à une solution de $\text{Na}[\text{BrF}_4]$ 0,06 (fig. 6). — La conductibilité diminue linéairement tout d'abord, avec changement de pente pour une addition de 0,04 mole $\text{UF}_4/1000$ g BrF_3 , soit un rapport $U/\text{Na} = 0,66$; puis un point anguleux apparaît pour une addition de 0,09 mole $\text{UF}_4/1000$ g BrF_3 correspondant à un rapport $U/\text{Na} = 1,5$. La diminution de conductibilité s'accompagne d'une précipitation.

On observe enfin un phénomène nouveau : à chaque addition de UF_4 la conductibilité croît. Elle décroît ensuite pour reprendre la valeur de celle de BrF_3 après 30 mn environ. Cela indique une ionisation de UF_4

dans le solvant. Ces ions apparaissent comme instables. Finalement on retrouve ici encore la mise en liberté de brome et d'hexafluorure d'uranium rencontrée précédemment.

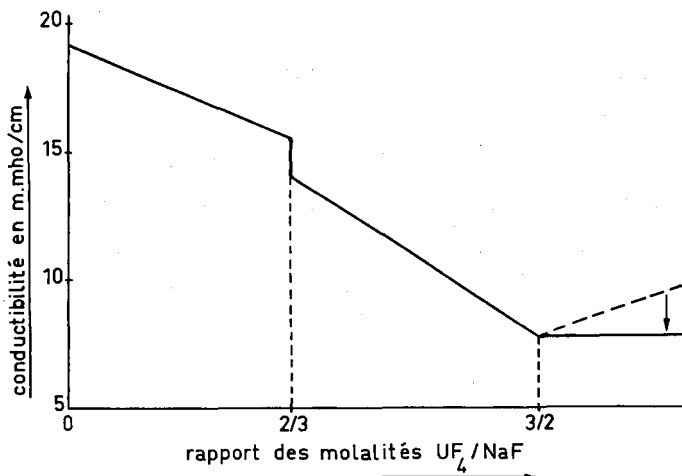


Fig. 6. — Variation de la conductibilité de NaBrF_4 — molalité 0,06 — en fonction de l'addition de UF_4 .

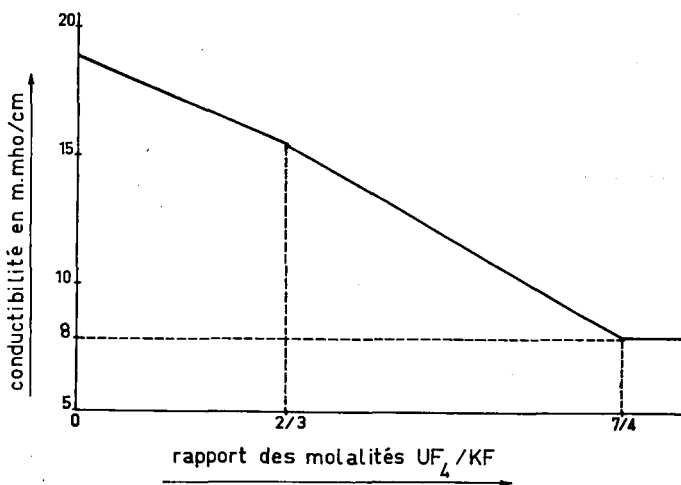


Fig. 7. — Variation de la conductibilité de KBrF_4 — molalité 0,06 — en fonction de l'addition de UF_4 .

c. *Addition de UF_4 à une solution de $\text{K}[\text{BrF}_4]$ 0,06 (fig. 7).* — La courbe présente deux points anguleux pour 0,04 mole $\text{UF}_4/1000$ g BrF_3 , soit $\text{U/K} = 0,66$, et pour 0,105 mole $\text{UF}_4/1000$ g BrF_3 soit $\text{U/K} = 1,75$. On observe une précipitation.

d. Addition de UF_4 aux solutions de $Rb[BrF_4]$. — La courbe présente, pour les molalités 0,02 et 0,04 de $Rb[BrF_4]$ (fig. 8 a et b), un point anguleux net pour $U/Rb = 1$, et sans apparition de précipité. A chaque addition de UF_4 après le point anguleux, la conductibilité croît tout d'abord,

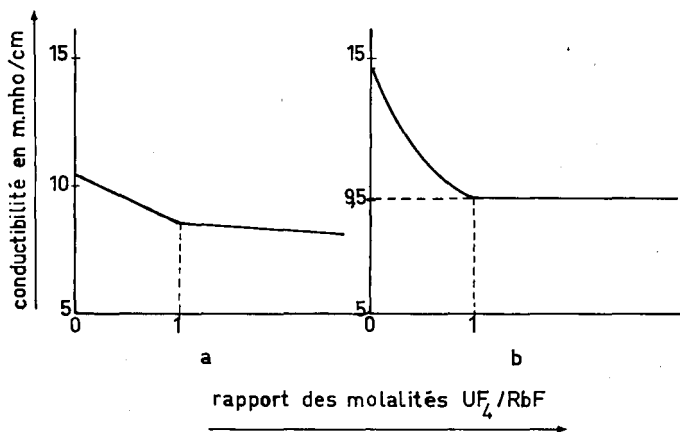


Fig. 8. — Variation de la conductibilité de $RbBrF_4$
— (a) molalité 0,02; (b) molalité 0,04 — en fonction de l'addition de UF_4 .

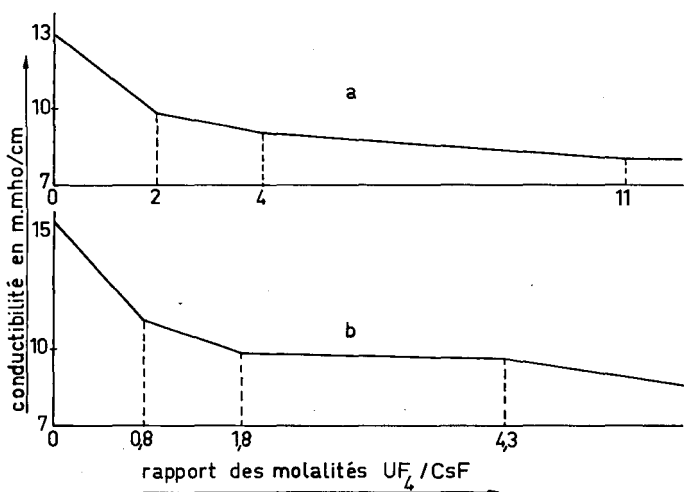


Fig. 9. — Variation de la conductibilité de $CsBrF_4$
— (a) molalité 0,02; (b) molalité 0,04 — en fonction de l'addition de UF_4 .

puis décroît et se fixe. Mais contrairement au cas formé par $Na[BrF_4]_{0,06}$, la conductibilité n'est pas la même pour chaque addition de UF_4 .

La formation d'un ion complexe fluoré de l'uranium est ainsi possible, mais cet ion est instable, puisqu'il y a recul de l'ionisation ou formation d'un ion moins mobile.

e. Addition de UF_4 aux solutions de $Cs[BrF_4]$. — La courbe présente pour la molalité $0,02 Cs[BrF_4]$ (fig. 9 a), trois points anguleux pour $U/Cs = 2, 4$ et 11 . Ce dernier est peu net.

La solution $0,04 Cs[BrF_4]$ donne (fig. 9 b) quatre points anguleux, respectivement à $U/Cs = 0,875; 1,81; 4,3$ et 7 , difficilement lisible.

On observe de même une précipitation mais moins abondante que dans les cas précédents.

Voici, groupés, les résultats de ces mesures :

TABLEAU II.

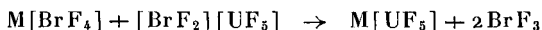
$MBrF_4$.	Molalité dans BrF_3 .	U/M au point anguleux.
$M = Na$	$0,02$	1
	$0,04$	$1,5$
	$0,06$	$0,66$
	—	$1,5$
$M = K$	$0,02$	$1,66$
	$0,04$	$1,5$
	$0,06$	$0,66$
	—	$1,75$
$M = Rb$	$0,02$	1
	$0,04$	1
$M = Cs$	$0,02$	2
	—	4
	—	11
	$0,04$	$0,875$
	—	$1,81$

Nos mesures de conductibilité électrique des solutions de bromo-tétrafluorure alcalin $M[BrF_4]$ dans BrF_3 , additionnées de UF_4 donnent une courbe régulière présentant divers points anguleux. Le rapport U/M correspondant, varie en général pour un même sel mis en jeu, avec la concentration initiale; il varie aussi d'un sel à un autre.

Des réactions sont ainsi détectées, avec précipitation, le plus souvent. La conductibilité de la solution finit dans presque tous les cas par prendre la valeur correspondant à celle de BrF_3 et à s'y fixer, malgré l'addition continuée de UF_4 . A partir de ce moment, la coloration de la solution passe du jaune au rouge en raison de la mise en liberté de brome par réaction entre UF_4 et BrF_3 .

Puisqu'un bromo-tétrafluorure alcalin possède l'anion BrF_4^- du trifluorure de brome Br_2F_6 , il est plausible d'envisager que UF_4 peut s'unir

au solvant en donnant l'« acide » $[\text{BrF}_2]^+ [\text{UF}_5]^-$ dont il est l'« anhydride ». La réaction la plus simple à envisager est la « neutralisation » :



qui correspond au rapport $U/M = 1$.

Ce rapport a été obtenu pour $\text{Na}[\text{BrF}_4]$ et $\text{Rb}[\text{BrF}_4]$.

Les cassures des courbes correspondent souvent à un rapport U/M supérieur à 1, on atteint 1,8 pour $\text{Cs}[\text{BrF}_4]$ et plusieurs cassures se succèdent dans la plupart des courbes. Des complications sont donc certaines. Il n'est pas impossible que l'élément uranium présente plusieurs coordinations, ni que le tétrafluorure mis en jeu donne un fluorure supérieur.

III. — ÉTUDE CRYOSCOPIQUE DANS BrF_3 .

La cryoscopie est un indicateur de fin de neutralisation, ainsi que le travail important de Cornec [17] l'a montré. La méthode est souvent plus précise et plus complète que toutes les autres. Elle a été utilisée ultérieurement, pour l'étude de divers problèmes en solution aqueuse : condensation en chimie minérale, P. Souchay [18].

Nous avons étudié par cryoscopie les solutions de brome-tétrafluorure alcalin dans le trifluorure de brome par addition du tétrafluorure d'uranium.

L'allure de la courbe cryoscopique est susceptible de préciser non seulement la formule des corps formés, mais aussi le type de la réaction génératrice : formation directe par « neutralisation », ou formation secondaire.

Préalablement nous avons suivi par cryoscopie, comme nous l'avions fait par conductimétrie, l'addition de fluorure alcalin au solvant BrF_3 .

1. Étude de l'abaissement cryoscopique dans le solvant BrF_3 , par addition d'un fluorure alcalin.

D'après l'étude thermodynamique du trifluorure de brome, de G. D. Oliver et J. W. Grisard [19], la température de fusion est

$$F_T = 281^{\circ},93 \pm 0,05^{\circ}\text{K},$$

soit

$$F_T = 8^{\circ},93 \pm 0,05^{\circ}\text{C}.$$

La constante cryoscopique K' déduite de la formule de Van't Hoff est

$$K' = \frac{N}{\Delta T} = 0,018,$$

N , fraction molaire du soluté = $\frac{Mm}{1000}$;

M , masse moléculaire du solvant, $M = 137$ pour BrF_3 ;

m , la molalité du soluté : nombre de mole pour 1000 g de BrF_3 .

La constante cryoscopique utilisée habituellement est, ainsi que Raoult l'a définie,

$$K = \frac{\Delta T}{m}.$$

Les deux expressions de la constante cryoscopique se relient comme suit :

$$N = \frac{137}{1000} m,$$

$$K' \Delta T = \frac{137}{1000} \frac{\Delta T}{K},$$

$$K = \frac{137}{1000} \frac{1}{K'} = \frac{137}{1000} \times \frac{1}{0,018},$$

$$K = 7,62.$$

Cette constante est plus élevée que celle de l'eau (1,858) et du benzène (5,102). Elle est du même ordre que celle de POCl_3 (7,60). Elle est suffisante pour permettre des mesures précises.

Le trifluorure de brome utilisé doit être de grande pureté. Nous avons apporté un grand soin à sa préparation. Chaque mesure nécessite 10 cm³ de ce liquide, qui ne sont utilisés qu'une fois et dès leur préparation.

A. APPAREILLAGE (fig. 10).

Le montage est réalisé en boîte à gants sous azote sec. Le cryostat est un tube en hostaflon entouré d'une gaine en cuivre calorifugée, refroidie par un courant d'eau glacée entretenu par une pompe à circulation de fluide. La température est repérée avec un thermomètre au 1/10 de degré; l'abaissement ΔT est fourni par un thermomètre Beckmann gradué au 1/100° de degré. Une gaine de nickel protège le thermomètre. L'ensemble est immergé dans le cryostat.

Cet appareil permet, par réglage du débit de la pompe, d'obtenir un refroidissement favorable; le plus couramment utilisé est d'environ 0,7/mn.

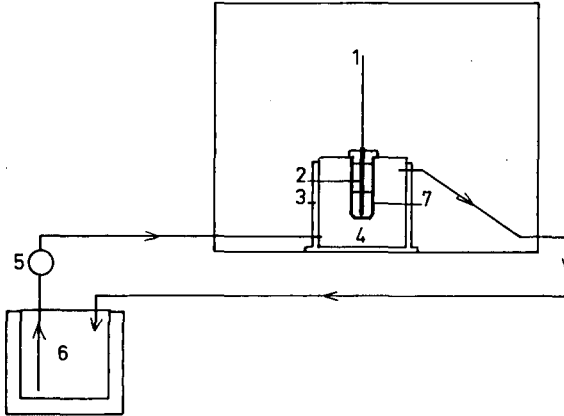


Fig. 10. — Schéma du montage pour les mesures cryoscopiques.

1, thermomètre Beckmann; 2, gaine du thermomètre, en nickel; 3, amiante; 4, cryostat en cuivre; 5, pompe à circulation de fluide; 6, mélange eau + glace; 7, tube à réaction, en hostaflon.

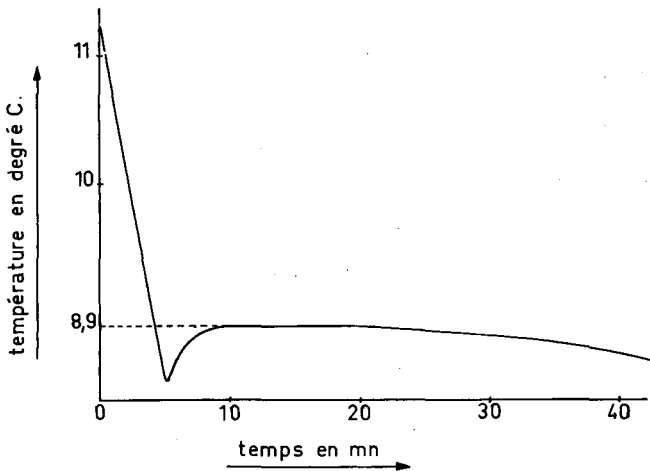


Fig. 11. — Cristallisation de BrF_3 .

B. ÉTUDE DU REFROIDISSEMENT ET DE LA CRISTALLISATION DE BrF_3 (fig. 11).

La surfusion est toujours observée. Un frottement contre la paroi du tube suffit pour provoquer la cristallisation. Le palier de température, très net, peut durer de 10 à 12 mn. Il donne 8,9°C pour la tempé-

rature de fusion de BrF_3 , valeur concordant avec l'indication fournie antérieurement [19].

C. EFFET DE L'ADDITION D'UN FLUORURE ALCALIN.

La température de cristallisation de BrF_3 est abaissée. La variation de cet abaissement ΔT est suivie, en fonction de la molalité m du fluorure alcalin dans BrF_3 , soit en mole $\text{MF}/1000$ g de BrF_3 .

Elle est représentée par les courbes $\frac{\Delta T}{m} = f(m)$ pour les fluorures NaF , KF , RbF et CsF . Si la loi de Raoult est suivie, ces courbes sont linéaires et parallèles à l'axe des molalités; l'ordonnée à l'origine détermine la constante cryoscopique.

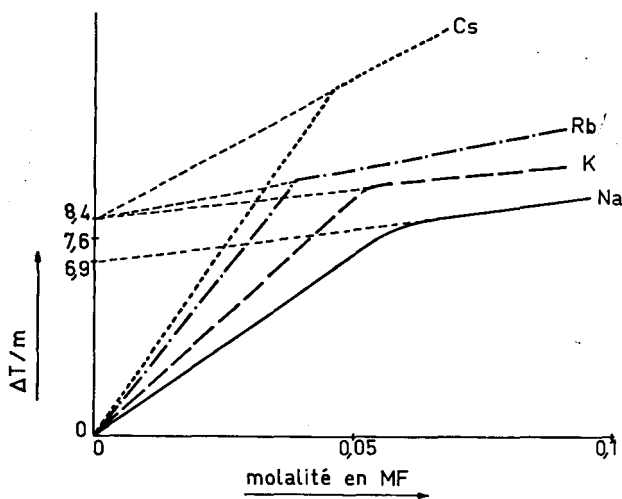


Fig. 12. — Effet de l'addition de MF sur la température de fusion de BrF_3 .

Les courbes sont en réalité plus ou moins inclinées sur l'axe des molalités (*fig. 12*). Pour chacun des quatre fluorures mis en jeu, les courbes sont analogues. Elles présentent deux parties sensiblement rectilignes, l'une partant de l'origine des axes :

Ainsi le rapport $\frac{\Delta T}{m}$ croît fortement tout d'abord puis notablement moins. Une cassure distingue les deux parties de la courbe. La loi de Raoult n'est pas suivie.

L'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation, en utilisant la deuxième partie de la courbe, donne très sensiblement la même valeur de K pour les fluorures KF , RbF et CsF . Le fluorure de sodium donne

un nombre sensiblement plus petit. Cependant la valeur de K ainsi déterminée n'est pas éloignée de celle déduite de la formule de Van't Hoff :

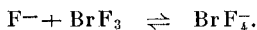
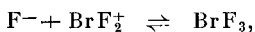
$$K = 7,62.$$

La molalité (*m*) correspondant à la cassure diminue pour ces quatre fluorures dans le sens Na → K → Cs → Rb.

TABLEAU III.

MF.	<i>m</i> .	K.
NaF.....	0,065	6,9
KF.....	0,055	8,4
RbF.....	0,039	8,4
CsF.....	0,046	8,4

Le premier tronçon de la courbe détecte une complication, il ne s'agit pas d'une précipitation. On doit donc envisager une modification du solvant, une réaction avec le soluté probablement. On peut admettre que l'extrapolation du deuxième tronçon de la courbe donne la valeur normale, simple, pour la constante cryoscopique de BrF₃. Ce fait établit l'existence d'un seul « individu » différent de ceux du solvant pour les quatre sels considérés, savoir le cation Na⁺, K⁺, Rb⁺ ou Cs⁺. On retrouve ici un nouvel argument en faveur de la formation du brome-tétrafluorure M[BrF₄], l'anion BrF₄⁻ qui existe dans le solvant ne comptant pas pour la cryoscopie ici. L'anion F⁻ doit donc s'éliminer en formant l'un des « individus » de la solution. Deux réactions sont à envisager :



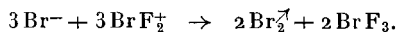
Ces deux réactions se distinguent par formation d'une molécule neutre, ou d'un anion respectivement. Elles ne sont pas incompatibles.

Par ailleurs, NaCl donne dans BrF₃ (*fig. 13*), une courbe cryoscopique linéaire et parallèle à l'axe des molalités. Cette courbe détermine une constante

$$K_{NaCl} = 16,3,$$

soit le double environ de la valeur trouvée pour les fluorures.

La courbe donnée par NaBr (*fig. 13*) est proche de celle de NaCl, mais légèrement au-dessous. Elle donne sensiblement la même valeur pour K. Une très faible mise en liberté de brome se remarque seulement aux basses concentrations, elle peut s'expliquer par la réaction



Donc, en fait, NaCl et NaBr ne donnent pas d'anomalie contrairement au fluorure. La valeur double trouvée pour K avec ces deux sels implique la présence de deux « individus » différents de ceux du solvant : Na^+ cation et Cl^- anion, ou Na^+ cation et Br^- anion. Les anions Cl^- et Br^- se distinguent donc de l'anion F^- dans les solutions dans BrF_3 : ils restent libres.

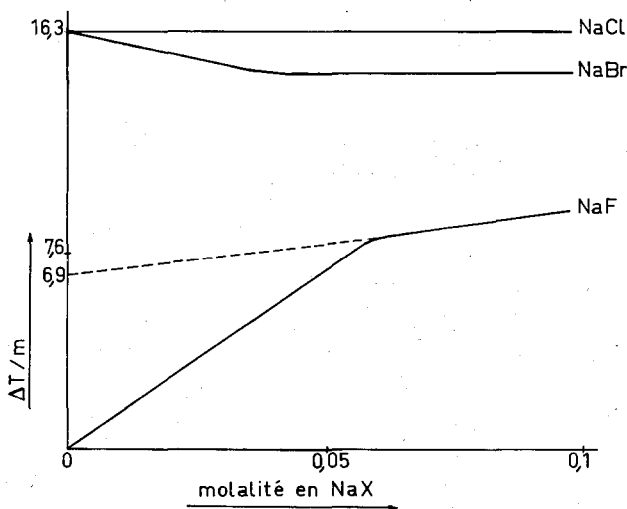


Fig. 13. — Effet de l'addition de NaX — X = F, Cl ou Br — sur la température de fusion de BrF_3 .

2. Effet de la « neutralisation » de $\text{M}[\text{BrF}_4]$ par UF_4 sur l'abaissement cryoscopique.

La perturbation mise en évidence par le premier tronçon de la courbe cryoscopique du brome-tétrafluorure alcalin dans BrF_3 (fig. 12) empêche l'utilisation de la cassure de la courbe de neutralisation (fig. 14 à 16) pour fixer la formule du corps formé. Néanmoins, une telle cassure détermine le rapport U/M de ce corps. La courbe conductimétrique a déjà été utilisée dans ce but (chap. II). La cryoscopie permet de mettre à l'épreuve les conclusions formulées alors.

On trace la courbe $\Delta T = f(U/M)$, U/M étant le rapport UF_4/MF en molalité, pour la solution de brome-tétrafluorure alcalin considérée : $\text{Na}[\text{BrF}_4]$, $\text{K}[\text{BrF}_4]$, ou $\text{Cs}[\text{BrF}_4]$.

Et dans le cas où il y a précipitation, on fait la cryoscopie de la solution saturée.

Puisque BrF_3 fond à $8,9^\circ\text{C}$ la neutralisation doit être réalisée vers 10° . La réaction est lente, au début surtout. L'abaissement cryoscopique donné par une même solution n'est atteint qu'après 1 ou 2 h.

A. $\text{Na}[\text{BrF}_4]$.

a. Molalité 0,025 (fig. 14 a). — ΔT diminue linéairement, le nombre d'« individus » en solution diminuant par précipitation. Une cassure très nette apparaît pour $U/\text{Na} = 1$. Elle correspond à la formation du fluorure $\text{Na}[\text{UF}_5]$. Le résultat obtenu par conductibilité est confirmé.

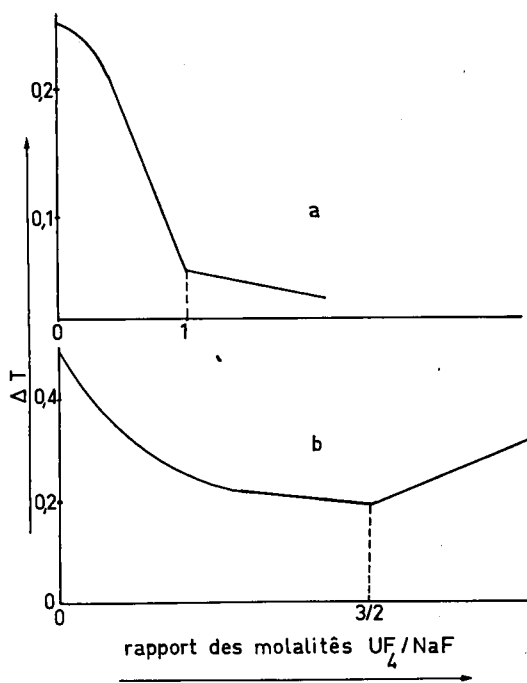


Fig. 14. — Variation de l'abaissement cryoscopique de NaBrF_4
— (a) molalité 0,02; (b) molalité 0,04 —
en fonction de l'addition de UF_4 .

b. Molalité 0,04 (fig. 14 b). — ΔT ne diminue pas linéairement mais passe par un minimum pour $U/\text{Na} = 1,5$. Ici encore, on retrouve l'indication donnée par la conductimétrie.

L'augmentation de ΔT après la cassure est due à la formation de brome par action de UF_4 sur BrF_3 (voir p. 373), il reste dissous dans BrF_3 , il compte donc comme « individu » supplémentaire.

B. $\text{K}[\text{BrF}_4]$.

a. Molalité 0,02 (fig. 15 a). — ΔT diminue linéairement, passe par un minimum pour $U/\text{K} = 1,66$ ($5/3$); l'indication fournie par conductimétrie est confirmée.

b. Molalité 0,04 (fig. 15 b). — La diminution de ΔT est linéaire jusqu'à $U/K = 1$. Aucune particularité de la courbe conductimétrique n'a marqué ce rapport. Puis ΔT reste sensiblement fixe jusqu'à $U/K = 1,5 (3/2)$, rapport marqué, lui, par conductimétrie. Tout se passe comme si le nombre des particules en solution ne variait pas entre les deux cassures. Puis ΔT croît linéairement; là encore, la formation de brome en est sans doute la cause.

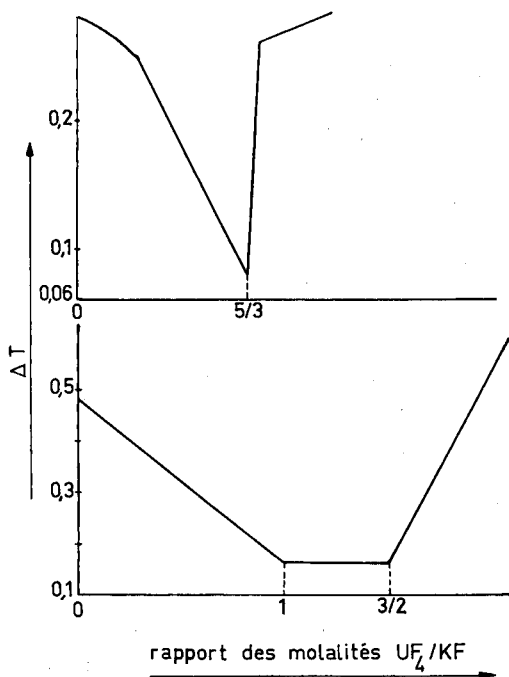


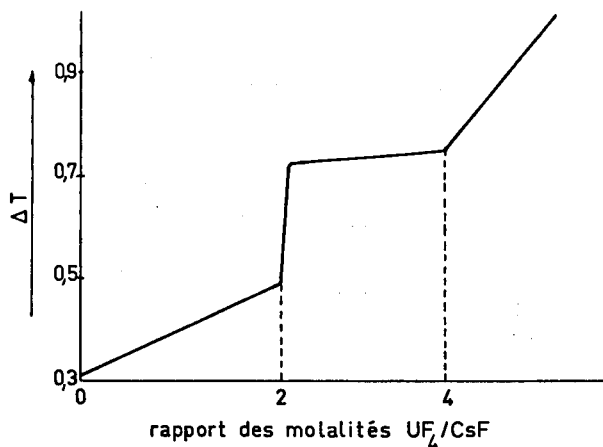
Fig. 15. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $KBrF_4$

— (a) molalité 0,02; (b) molalité 0,04 —
en fonction de l'addition de UF_4 .

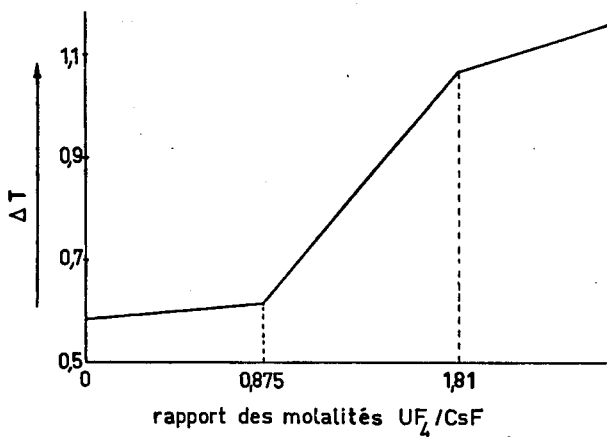
C. $Cs[BrF_4]$ AUX MOLALITÉS 0,02 ET 0,04 (fig. 16 a-b).

La courbe a trois cassures et son allure est très particulière; de plus, la première cassure correspond à un rapport U/Cs relativement élevé, l'équilibre est ici très long à obtenir. Chaque point nécessite de 5 à 10 h. Un premier tronçon correspond à une très faible variation de l'abaissement cryoscopique. Ce dernier augmente ensuite brusquement, une

formation de brome est visible. Un nouveau tronçon avec faible variation de ΔT s'observe, auquel succède un accroissement de ce dernier. Un dégagement de brome se manifeste à nouveau. Les rapports U/Cs



a



b

Fig. 16. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $CsBrF_4$
— (a) molalité 0,02; (b) molalité 0,04 —
en fonction de l'addition de UF_4 .

correspondant à la première et à la dernière cassures sont les mêmes que ceux indiqués par la conductimétrie.

La courbe a été bien établie pour la molalité 0,02; les mesures sont moins précises pour 0,04, la réaction devenant plus lente encore.

Le tableau suivant rassemble les valeurs trouvées pour les cassures des courbes conductimétriques et cryoscopiques :

TABLEAU IV.

Solution de départ.	$\Delta T.$	U/M	
		cryoscopie.	conductimétrie.
Na[BrF ₄]	0,02... 0,06	1	1
	0,04... 0,19	1,5	1,5
K[BrF ₄]	0,02... 0,08	1,66	1,66
	0,04... 0,165	1	—
Cs[BrF ₄]	0,02... { 0,5 0,75	2	2
		4	4
	0,04... { 0,62 1,07	0,875	0,875
		1,81	1,81

Quant au rapport U/M correspondant aux cassures des courbes, les résultats obtenus par la conductimétrie sont confirmés dans l'ensemble. Mais l'abaissement cryoscopique relatif aux cassures ne précise pas l'ionisation du fait de la réaction entre les ions F⁻ et le solvant.

3. Effet sur l'abaissement cryoscopique de la neutralisation par UF₄ des solutions de M[BrF₄] formées à partir de MBr.

Pour éliminer l'indétermination due à l'anion F⁻, on peut mettre en jeu un brome-tétrafluorure M[BrF₄], par dissolution du bromure MBr dans BrF₃, puisque aux molalités considérées Br⁻ ne manifeste pas de réaction très sensible avec le solvant.

NaBr et KBr sont des produits commerciaux; CaBr et RbBr sont préparés par évaporation en creuset de porcelaine d'une solution d'acide bromhydrique 7 N et du carbonate Ca₂CO₃ ou Rb₂CO₃. Les produits ainsi obtenus sont contrôlés par l'analyse radiocristallographique, dosage du brome, et spectrophotométrie de flamme pour le césium et le rubidium.

A. NEUTRALISATION DE Na[BrF₄], AINSI QUE DE K[BrF₄] DE MOLALITÉ 0,02 (fig. 17).

La légère formation de brome (voir p. 381) au début est dégazée par un courant d'azote.

La variation de ΔT est linéaire en deux étapes : diminution puis augmentation. La courbe est en V, avec un minimum nul. La cassure, très

nette, correspond au rapport $U/Na=1$ et $U/K=1,66$. Après le minimum, l'augmentation de ΔT est due à la réaction de UF_4 sur BrF_3 .

Le minimum nul de ΔT détermine d'une manière précise la composition du composé obtenu par neutralisation et le manifeste comme insoluble dans BrF_3 . Ce résultat confirme l'indication donnée par la conductimétrie.

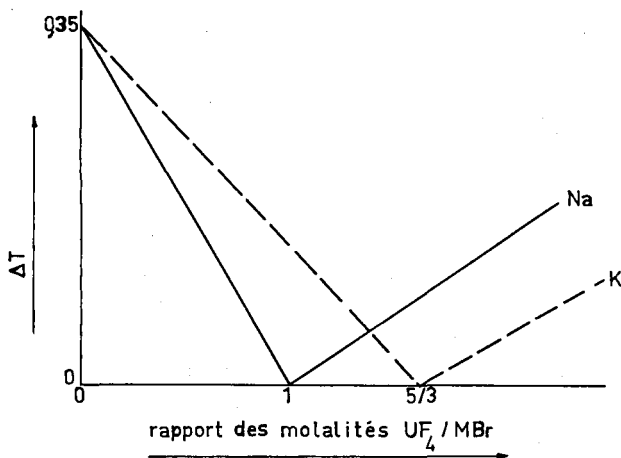


Fig. 17. — Variation de l'abaissement cryoscopique de $NaBrF_4$

— $0,02$ mole $NaBr/1000$ g. BrF_3 — et de $KBrF_4$ — $0,02$ mole $KBr/1000$ g. BrF_3 — en fonction de l'addition de UF_4 .

B. NEUTRALISATION DE $Rb[BrF_4]$ AINSI QUE DE $Cs[BrF_4]$ DE MOLALITÉ $0,02$.

La formation de brome-tétrafluorure de rubidium, et celle de brome-tétrafluorure de cæsium par dissolution de $RbBr$ ou de $CsBr$ dans BrF_3 s'accompagne aussi d'une mise en liberté de brome. Le brome se dégage peu à peu; il en résulte des fluctuations de la valeur de l'abaissement cryoscopique et la courbe est irrégulière. La courbe obtenue sans dégazage est tracée en pointillé. L'irrégularité disparaît (*fig. 18-19*) si la solution primitive du brome-tétrafluorure dans BrF_3 est dégazée; un faible courant d'azote y suffit. L'abaissement cryoscopique de la solution primitive dû à Rb^+ ou Cs^+ , et Br^- diminue de moitié, l'anion Br^- disparaissant sous forme de brome dégazé.

Contrairement aux deux sels précédents, $Rb[BrF_4]$ ne donne pas de précipitation, un léger trouble apparaît seulement avec $Cs[BrF_4]$.

L'abaissement cryoscopique augmente ici, au lieu de diminuer. Le sel de rubidium et celui de cæsium donnent cependant deux courbes très différentes, avec respectivement une ou deux cassures.

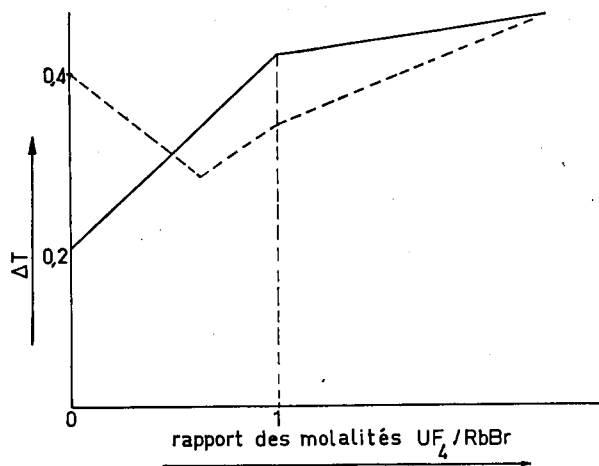


Fig. 18. — Variation de l'abaissement cryoscopique de RbBrF_4 , — 0,02 mole $\text{RbBr}/1000 \text{ g. BrF}_3$ — en fonction de l'addition de UF_4 . (En traits interrompus : avant le dégazage du brome.)

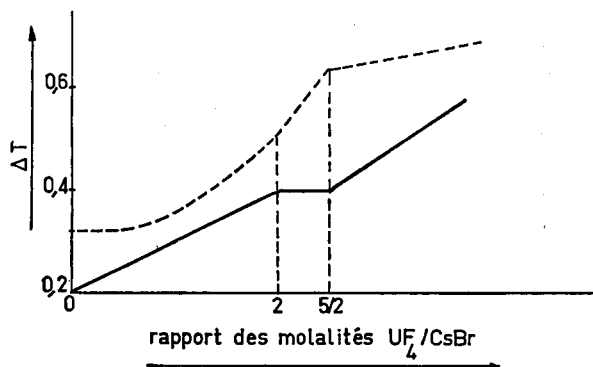


Fig. 19. — Variation de l'abaissement cryoscopique de CsBrF_4 , — 0,02 mole $\text{CsBr}/1000 \text{ g. BrF}_3$ — en fonction de l'addition de UF_4 . (En traits interrompus : avant le dégazage du brome.)

La cassure correspond au même rapport $U/M = 1$ pour le sel de rubidium que pour celui de sodium.

Pour le sel de cæsium, les deux cassures sont à $U/Cs = 2$ et $U/Cs = 2,5$. Le premier rapport a déjà été trouvé par la conductimétrie (p. 376).

Le tableau suivant compare d'ailleurs les résultats donnés pour les quatre sels considérés dans ce chapitre :

TABLEAU V.

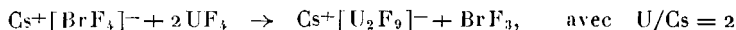
M [BrF ₄]	U/M	
	cryoscopie.	conductimétrie.
M = Na	1	1
M = K	1,6	1,6
M = Rb	1	1
M = Cs	{ 2 2,5	{ 2 -

L'abaissement cryoscopique correspondant à la cassure est double de celui présenté par la solution du brome-tétrafluorure avant l'addition de tétrafluorure d'uranium :

a. Pour le sel de rubidium, $\Delta T = 0,36$ au lieu de $0,18$. Cela implique le doublement du nombre des « individus » comptant pour l'abaissement cryoscopique. A partir de la cassure, une mise en liberté de brome apparaît qui s'accroît avec l'addition de UF_4 . La cassure semble donc marquer la fin de la réaction de UF_4 avec le brome-tétrafluorure. Le premier tronçon peut s'interpréter comme relatif à la réaction



b. Pour le sel de cæsium la première cassure correspond au rapport $U/Cs = 2$, la seconde à $U/Cs = 5/2$. D'une cassure à l'autre l'abaissement cryoscopique reste sensiblement fixe; il faut donc admettre que le nombre des « individus » ne varie pas. Puisque, ici encore, l'abaissement cryoscopique à la cassure est le double de celui de la solution primitive, on peut envisager que le premier tronçon de la courbe est relatif à la « neutralisation »



et le deuxième tronçon à une addition du sel formé et de l'anhydride UF_4 :



réaction qui ne fait pas intervenir le solvant.

IV. — ÉTUDE DANS L'ÉTAT SOLIDE DES PRÉCIPITÉS OBTENUS PAR RÉACTION MUTUELLE DE M [BrF₄] ET UF₄.

Les précipités obtenus en « neutralisant » $Na[BrF_4]$ et $K[BrF_4]$ par UF_4 sont insolubles dans le trifluorure de brome; celui provenant de $Cs[BrF_4]$ est en partie soluble, et $Rb[BrF_4]$ ne donne pas de précipitation.

Nous avons séparé et analysé certains de ces précipités. Dans le cas où les courbes avaient plusieurs cassures, seul le précipité correspondant

à la seconde cassure a été considéré : pour $\text{Na}[\text{BrF}_4]$ de molalité 0,06; $\text{K}[\text{BrF}_4]$, 0,06; $\text{Cs}[\text{BrF}_4]$, 0,02.

Une technique appropriée a été mise au point : le précipité est filtré sur un tissu de téflon posé sur un entonnoir en cuivre, lavé au BrF_3 , et séché dans la boîte à gants sous atmosphère d'azote sec. Le produit ainsi obtenu est très hygroscopique, insoluble dans l'eau avec évolution puisqu'il y devient vert. L'acide sulfurique $\text{N}/10$ le dissout, donnant une solution vert pâle.

1. Analyse chimique.

La solution sulfurique de ces précipités est utilisée pour être soumise aux analyses décrites au chapitre I.

Voici quelques résultats.

TABLEAU VI.

M[BrF ₄].	Molalité MF dans BrF ₄ .	Composition (g %).			Formule brute calculée.	U/M.	U/M à la cassure.
		M.	U.	F.			
M = Na.....	0,02	9,7	62,8	27,2	Na UF ₅	1	1
	0,04	12	52	36	Na ₅ U ₂ F ₁₇	2/5	3/2
	0,06	12	54	34	Na ₅ U ₂ F ₁₇	2/5	3/2
M = K.....	0,02	5,9	67	29	K ₃ U ₅ F ₂₈	5/3	5/3
	0,04	10	73	16	K ₄ U ₅ F ₁₄	5/4	3/2
	0,06	10	73	16,5	K ₄ U ₅ F ₁₄	5/4	7/4
M = Cs.....	0,02	6,5	47,5	19,6	CsU ₄ F ₂₁	4	4

— Pour la plus faible molalité considérée, le rapport U/M dans les produits solides est le même que celui correspondant à la cassure des courbes conductimétriques et cryoscopiques, à savoir :

$$U/\text{Na} = 1; \quad U/\text{K} = 1,66 \quad \text{et} \quad U/\text{Cs} = 4.$$

Le rapport U/M croît pour cette même molalité avec la grosseur de l'atome alcalin.

Le composé sodique NaUF_5 était connu et bien identifié : hexagonal rhomboédrique

$$a = 14,69 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 9,75 \text{ \AA} \quad [1].$$

Le composé potassique et celui du césium sont nouveaux et correspondent à un type non courant.

— Comparons maintenant les résultats dans les autres cas, aux molarités plus élevées :

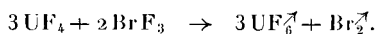
TABLEAU VII.

Composé provenant de.....	NaBrF ₄ 0,04 et 0,06.	KBrF ₄ 0,04.	KBrF ₃ 0,06.
U/M donné } la courbe conductimétrique..	3/2	3/2	7/4
par } l'analyse.....	2/5	5/4	5/4

Le rapport U/M est plus petit dans le composé solide analysé que pour la cassure de la courbe conductimétrique.

Le précipité évolue manifestement au cours de sa dessiccation. Initialement vert pâle, il blanchit avec dégagement gazeux. Ce dégagement est admis dans trois pièges en série. Le premier piège refroidit à -78°C , arrête les gaz qui s'y condensent; le deuxième piège sert de garde : le troisième contient une solution de soude N/10, constituant une sécurité au cas où des vapeurs acides s'échapperaient de la boîte à gants. Le condensat est mis en solution dans l'eau. La solution manifeste la présence de brome, d'uranium et de fluor, qui sont caractérisés qualitativement.

Le précipité « humidifié », et peut-être solvaté aussi, par le solvant BrF₃, subit une dissociation partielle qui libère UF₄, celui-ci réagissant alors avec le solvant par la réaction observée par ailleurs :



Le produit « sec » restant, exempt de brome, correspond à la formule indiquée dans le tableau VI.

2. Analyse radiocristallographique (tableau VIII).

Une prise d'un spectre de diffraction X est délicate en raison de la grande hygroscopicité de tous ces produits. Les échantillons ont été préparés avec tout le soin désirable — pastilles sous enveloppes de polyéthylène —. Les spectres sont cependant nets et très riches en raies.

A part le spectre de NaUF₅ cité plus haut, voici ceux de Na₃U₂F₁₇, K₄U₅F₁₄, et CsU₄F₂₁. On remarque que les spectres vont en se simplifiant de l'un à l'autre, celui de CaU₄F₂₁ comprenant peu de raies.

Le composé du cæsium est cubique à faces centrées, de paramètre $a = 8,25 \text{ \AA}$. Nous avons pu indiquer les raies.

Le spectre de K₃U₅F₂₈ est très riche en raies et peu lisible.

TABLEAU VIII.

Na ₅ U ₂ F ₁₇ .		K ₃ U ₅ F ₁₄ .		CsU ₅ F ₁₄ .			
d (Å).	I I ₀ .	d (Å).	I I ₀ .	d (Å)		I I ₀ .	hkl.
				mesurée.	calculée.		
5,30....	F	5,70....	F	4,76	4,76....	tf	1 1 1
5,07....	TF	4,00....	TF	4,12	4,12....	TF	2 0 0
3,97....	m	3,30....	TF	2,90	2,91....	F	2 2 0
3,87....	TF	2,85....	m	2,475	2,48....	F	3 1 1
3,18....	F	2,50....	f	2,37	2,38....	m	2 2 2
3,05....	f	2,37....	tf	2,05	2,06....	tf	4 0 0
2,81....	tf	2,35....	tf	1,89	1,89....	f	3 3 1
2,65....	tf	2,315....	tf	1,83	1,84....	m	4 2 0
2,42....	m	2,16....	F	1,68	1,68....	m	4 2 2
2,325...	tf	2,13....	F	1,58	1,58....	f	{ 3 3 3 5 1 1
2,20....	F	2,00....	F	1,45	1,45....	f	4 4 0
1,99....	f	1,895...	m	-	1,39....	-	-
1,965...	tf	1,795...	F	1,372	1,375...	f	{ 4 4 2 6 0 0
1,84....	f	1,734...	tf	1,30	1,30....	tf	6 2 0
1,785...	m	1,704...	tf				
1,661...	tf	1,656...	f				
1,611...	tf	1,636...	f				
1,582...	m	1,529...	m				
1,520...	tf						
1,425...	f						
1,369...	m						

c. f. c. : a = 8,25 Å

3. Thermolyse sous argon (tableau IX).

Nous utilisons une thermobalance à enregistrement graphique. La substance est placée dans un creuset en platine, sous courant d'argon.

Les composés soumis à la thermolyse sont ceux du sodium et ceux du potassium : NaUF₅, Na₅U₂F₁₇, K₃U₅F₂₈ et K₄U₅F₁₄. Dans les mêmes conditions opératoires, ils donnent tous une perte de fluor, continue pour les deux composés NaUF₅ et K₃U₅F₂₈, discontinue et en deux stades pour les autres. Les températures des pertes de poids commençantes sont différentes pour les quatre composés :

TABLEAU IX.

Fluorurate initial.	Température (°C) de décomposition.	
	1 ^{er} stade.	2 ^e stade.
NaUF ₅		300
Na ₅ U ₂ F ₁₇	250	500
K ₃ U ₅ F ₂₈		160
K ₄ U ₅ F ₁₄	200	800

Le moins stable est $K_3U_5F_{28}$, pour lequel la thermolyse débute à 160° , alors que le deuxième stade ne débute qu'à 300° pour $K_4U_5F_{14}$.

Le produit final est exempt de fluor mais contient de l'oxygène. Un résultat net est obtenu à partir de $NaUF_5$ qui donne $NaUO_{2,5}$ avec remplacement du fluor par l'oxygène, à raison de deux atomes de fluor pour un atome d'oxygène. Ce composé $NaUO_{2,5}$ fournit un bon spectre Debye-Scherrer, qui n'est pas connu (tableau X).

TABLEAU X.

Na $UO_{2,5}$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,89.....	F	1,865.....	F
3,38.....	TF	1,71.....	m
3,20.....	TF	1,68.....	m
2,95.....	m	1,646.....	F
2,88.....	F	1,601.....	m
2,61.....	m	1,586.....	m
2,34.....	tf	1,540.....	f
2,24.....	tf	1,479.....	f
2,20.....	tf	1,459.....	m
2,16.....	tf	1,422.....	f
2,09.....	f	1,396.....	F
2,035.....	m	1,356.....	f
1,98.....	F	1,278.....	f
1,89.....	F		

Ce corps est orangé, insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide sulfurique 35,6 N, avec coloration jaune.

L'oxyde double $NaUO_{2,5}$ est retrouvé quantitativement (dosage des éléments uranium et sodium) si le composé $NaUF_5$ est chauffé dans l'air à 1000° .

4. Mesures magnétiques.

Quelques mesures de magnétochimie ont été effectuées à champ constant, par la méthode de Faraday, sur les composés solides $NaUF_5$, $Na_5U_2F_{17}$ et $K_4U_5F_{14}$. Tous trois sont paramagnétiques. Les

courbes $\frac{1}{\chi_m} = f(T)$, où χ_m est la susceptibilité moléculaire, sont linéaires;

la loi de Curie-Weiss [20] est donc suivie : $\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$. Le coefficient θ , obtenu par extrapolation pour $\chi_m = 0$, est positif. Il permet de calculer le moment effectif par une relation déduite par Van Vleck [21] de la formule de Langevin :

$$\mu_{\text{eff}} = 2,839 \sqrt{\chi_m (T - \theta)}.$$

TABLEAU XI.

	θ .	μ_{eff}
NaUF ₆	30	0,895
Na ₅ U ₂ F ₁₇	60	1,99
K ₄ U ₅ F ₁₄	90	1,957

Pour aucun des trois composés considérés, le moment effectif ainsi trouvé n'est un multiple du magnéton de Bohr $\mu_B = 1,732$. Il est donc certain que des couplages d'orbitales d'électrons interviennent.

Pour NaUF₆, les forces paramagnétiques et la valeur de θ sont très faibles. Par ailleurs, le paramagnétisme disparaît lorsque, dans ce dernier composé, le fluor est remplacé par l'oxygène pour obtenir NaUO_{2,5}, qui est nettement diamagnétique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Ce travail est une étude sur les réactions au sein du trifluorure de brome liquide, entre un fluorure alcalin et le tétrafluorure d'uranium. Il procède par mesures conductimétriques et par mesures cryoscopiques. Une précipitation se fait souvent. Le précipité est alors séparé, analysé — dosages des éléments alcalins, fluor et uranium — avec prise de son spectre Debye-Scherrer, soumis à la thermolyse.

I. A l'exception du fluorure de lithium qui est insoluble, chacun des quatre fluorures alcalins donne tout d'abord une élévation linéaire de la conductibilité électrique du trifluorure de brome, qui augmente pour une même molalité dans le sens NaF \rightarrow CsF \rightarrow KF \rightarrow RbF pour une solution diluée. Ce classement assez singulier manifeste une solvation maximale pour le sel de sodium et minimale pour celui de rubidium.

II. L'addition de UF₆ à une solution de fluorure alcalin dans BrF₃ donne une courbe conductimétrique régulière présentant au moins deux tronçons, avec une ou plusieurs cassures. Le rapport U/M correspondant varie en général d'un sel à un autre; pour un même sel, il se modifie plus ou moins avec la concentration. La conductibilité s'abaisse toujours par addition de UF₆. Cette addition produit le plus souvent une précipitation. Une réaction au moins est ainsi mise en évidence, entre le brome-tétrafluorure M[BrF₄] et UF₆.

Le rapport U/M le plus petit obtenu est 0,66 et le plus grand est 1,8.

Sans doute peut-on envisager comme réaction la plus simple, une « neutralisation » de la base M⁺[BrF₄]⁻ par l'« acide » [BrF₂]⁺, [UF₆]⁻ qui forme le sel M[UF₆] pour lequel U/M = 1. Cette valeur du rapport U/M a été trouvée pour Na et pour Rb. Mais des complications s'y ajoutent, qui nécessitent l'utilisation d'une autre méthode.

III. 1° Les fluorures alcalins se distinguent des chlorures et des bromures par cryoscopie dans BrF_3 .

NaCl ainsi que NaBr donnent pour l'abaissement cryoscopique à l'origine une valeur double de celle du solvant, avec une courbe sensiblement normale; l'anion Cl^- et l'anion Br^- apparaissent ainsi comme libres.

Au contraire, chacun des quatre fluorures considérés donne une courbe cryoscopique formée de deux tronçons sensiblement rectilignes. Le premier tronçon part de l'origine des axes, il se raccorde avec le second par une cassure pour laquelle la molalité diminue dans le sens $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs} \rightarrow \text{Rb}$. Le deuxième tronçon donne, par extrapolation à l'origine, une constante cryoscopique très sensiblement égale à celle du solvant; cela implique la disparition de l'anion F^- en tant qu'entité dans la solution.

2° La courbe cryoscopique $\Delta T = f(U/M)$ fournie par une solution de brome-tétrafluorure $\text{M}[\text{BrF}_4]$ additionnée de UF_6 est analogue à la courbe conductimétrique correspondante, pour chacun des quatre sels mis en jeu.

Pour un même sel: $\text{Na}[\text{BrF}_4]$, $\text{K}[\text{BrF}_4]$, $\text{Cs}[\text{BrF}_4]$ et pour une même molalité, les deux courbes ont le même nombre de cassures et le rapport U/M est le même de l'une à l'autre.

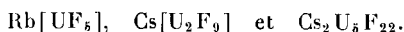
3° Les fluorures réagissant fortement avec BrF_3 , contrairement aux chlorures et même aux bromures, il était avantageux de suivre la variation de l'abaissement cryoscopique d'une solution de bromure alcalin dans BrF_3 par addition de UF_6 .

Le sel de sodium $\text{Na}[\text{BrF}_4]$ et celui de potassium $\text{K}[\text{BrF}_4]$ donnent un précipité abondant; la totalité du sel initial est précipité, respectivement pour $U/\text{Na} = 1$ et $U/\text{K} = 1,66$, et l'abaissement cryoscopique s'annule.

$\text{Rb}[\text{BrF}_4]$ manifeste une seule réaction de neutralisation, obtenue pour $U/\text{Rb} = 1$.

$\text{Cs}[\text{BrF}_4]$ manifeste deux réactions, respectivement pour $U/\text{Cs} = 2$ et $2,5$. La première est une neutralisation; une addition mutuelle du sel formé et de l'anhydride suit la neutralisation.

L'abaissement cryoscopique correspondant à ces cassures est le double de celui de la solution primitive, pour Rb et Cs . Ce résultat permet d'envisager la formation des complexes :



IV. Quelques-uns des précipités correspondant aux cassures ont fait l'objet d'analyse chimique. En général, le rapport U/M n'y est pas le même que pour la cassure. Une perte de brome, de fluor et d'uranium se produit pendant les manipulations. Seul le composé $\text{Na}[\text{UF}_6]$ était

connu. Les autres correspondent à un type non courant; pour deux d'entre eux, le rapport est le même que celui de la cassure de la courbe conductimétrique et de la courbe cryoscopique :

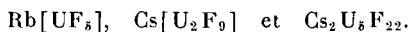


La stabilité thermique de ces composés est très différente de l'un à l'autre. Leur thermolyse sous argon, inégalement facile, se fait avec perte de fluor, dès 160° pour le moins stable, vers 300° seulement pour le plus stable. En présence d'oxygène, la totalité du fluor est substituée; $NaUF_5$ donne ainsi le composé oxygéné $NaUO_{2,5}$, bien cristallisé.

Des mesures magnétiques montrent que les composés solides $NaUF_5$, $Na_5U_2F_{17}$ et $K_4U_5F_{14}$ sont paramagnétiques, le premier plus faiblement que les deux autres. On observe une variation linéaire de $\frac{I}{\chi_m}$ en fonction de la température. La valeur du moment effectif qui en est déduite implique des couplages d'orbitales d'électrons. Le composé oxygéné $NaUO_{2,5}$ est diamagnétique.

Le trifluorure de brome liquide est donc un solvant ionisé permettant des réactions d'ions dont l'étude peut être faite par conductimétrie électrique et par cryoscopie.

Il nous a permis une différenciation marquée des cinq éléments alcalins. A l'exception du fluorure de lithium qui n'y est pas soluble, chacun des quatre autres fluorures donne une réaction au moins en solution avec le tétrafluorure UF_4 . Ces réactions distinguent Na, K, Rb et Cs. Elles donnent des précipités avec Na et K, alors que trois complexes solubles sont détectés :



BIBLIOGRAPHIE.

- [1] W. H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 70, 1948, p. 2147-2151.
- [2] R. A. PENNEMAN, G. D. STURGEON et L. B. ASPREY, *Inorg. Chem.*, t. 3, 1964, p. 126-129.
- [3] M. MICHALLET, C. E. A., Rapport n° 2110; Thèse.
- [4] W. B. TOLLEY, U. S. Atomic Energy Commission HW 39087, 1955, 13 pages.
- [5] W. W. SCHULTZ, E. N. NEUVAS, J. L. CARROL et R. E. BURNS, *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, t. 4, 1958, p. 107-112.
- [6] N. S. NIKOLAEV et V. F. SUKHOVERKHOV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, t. 136, 1961, p. 621-623.
- [7] C. J. BARTON, W. R. GRIMES, H. INSLEY, R. E. MOORE et R. E. THOMA, *J. Phys. Chem.*, t. 62, 1958, p. 665-676.
- [8] L. FURMAN et V. VZSCAJ, « *J. Stephan* » *Inst. Rept.*, t. 4, 1957, p. 109-115.
- [9] V. M. VDOVENKO, G. A. ROMANOV et V. A. SCHCHERBAKOV, *Radiokhimiya*, t. 5, (5), 1963, p. 581-585.

- [10] L. B. ASPREY et R. A. PENNEMAN, *Inorg. Chem.*, t. 3, 1964, p. 727-729.
- [11] H. MARTIN et A. ALBERS, *Naturwiss.*, t. 33, 1946, p. 370.
- [12] P. BOUY, *Thèse de doctorat ès sciences*, n° 4183, 1959, Paris.
- [13] A. A. WOOLF et H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2865; A. G. SCHARPE et H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2135.
- [14] H. H. WILLARD et O. B. WINTER, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 5^e éd., 1933, p. 7.
- [15] N. NGUYEN-NGHI et C. MAKRAM, C. E. A., Rapport technique ESU n° 597.
- [16] C. MAKRAM et M. AUBERT, C. E. A., Rapport technique ESU n° 546.
- [17] E. CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, t. 29, 1913, p. 440; E. CORNEC et URBAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 25, 1919, p. 131-215.
- [18] P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 15, 1948, p. 143.
- [19] G. D. OLIVER et J. W. GRISARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 2705.
- [20] P. CURIE, *Ann. Chim. Phys.*, t. 5, 1895, p. 289; P. WEISS, *J. Phys.*, t. 6, 1907, p. 661.
- [21] J. H. VAN VLECK, *Ann. Inst. H. Poincaré*, t. 10, n° 2, 1947, p. 57.

(Manuscrit reçu le 29 juin 1966.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Spectrophotométrie de réflexion diffuse.
Les problèmes de chimie minérale.**

Vu et approuvé :

Paris, le 8 décembre 1966.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Jean ROCHE

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1500.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 5480. 7-1967.